

DOCUMENT 1/1
DOCUMENT NUMBER
@: unavailable

DETAIL **JAPANESE**

1. JP,07-165936,A(1995)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-165936

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int. CI. C08J 5/00
C08G 2/00

(21)Application number : 05-312028 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND
CO LTD

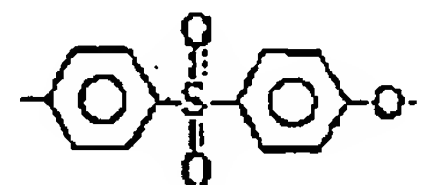
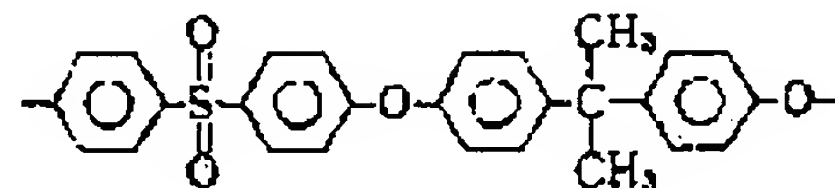
(22)Date of filing : 13.12.1993 (72)Inventor : MATSUZAKI
KAZUHIKO
KATAOKA HIROSHI

(54) MOLDED ARTICLE OF POLYACETAL COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a molded article of a polyacetal copolymer having excellent dimensional accuracy and lubricating performance and useful as a substitute for metal by molding a specific polymer using a mold coated with a heat-insulation layer composed of a specific heat-resistant polymer.

CONSTITUTION: This molded article is produced by molding a polymer having a melting point of 157-163°C and containing methoxy group accounting for ≥50% of the terminal groups of the polymer using a mold obtained by coating the surface of a mold cavity of a main mold made of a metal with a heat-insulation layer having a thickness of 0.01-2mm and made of a heat-resistant polymer having a heat-conductivity of ≤ 0.002cal/cm.sec. °C (preferably a polymer having a glass transition temperature of ≥150°C and containing the recurring units of formula I, formula II, etc.).



BACK **NEXT**

MENU **SEARCH**

HELP

LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-165936

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

| (51) Int. CL ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | P I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 8 J 5/00 | C E Z | 7310-4F | | |
| C 0 8 G 2/00 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-312028

(22) 出願日 平成5年(1993)12月13日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 松崎 一彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 片岡 敏

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリアセタールコポリマー成形体

(57) 【要約】

【目的】 本発明は寸法精度と潤滑性能に優れるポリアセタールコポリマー成形体を提供することを目的とする。

【構成】 断熱層被覆金型と、特定の重合体とを用いて成形されたポリアセタールコポリマー成形体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属からなる主金型の金型キャビティを形成する型壁面を、熱伝導率が $0.002 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以下の耐熱性重合体からなる断熱層で $0.01 \sim 2 \text{ mm}$ 厚に被覆した金型を用いて、重合体の融点が 157°C から 163°C の間にあり、且つ重合体末端基の50%以上がメトキシ基からなる重合体を成形することによって得られる実質的にスキン層のないポリアセタールコポリマー成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はモールドデポジット（ＭＤ）が少なく、寸法精度と潤滑性能に優れたポリアセタールコポリマー成形体を提供する事に係る。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタールは、金属に代わるエンジニアリング樹脂として広く用いられているが、寸法精度に優れた成形体を得る事は困難である。ポリアセタールは成形中に多くのデポジット物質を発生させる。ポリアセタールより発生するデポジット物質は金型上に付着し、モールドデポジットとなる。このモールドデポジットのため、高い寸法精度を有する成形体を連続して得る事が困難となる。モールドデポジットを減少させるべく数多くの試みがなされている。その第一の試みは金型温度を高くすることである。しかし、金型温度を高くすると、可塑化された樹脂の冷却固化に必要な冷却時間が長くなり成形能率が下がる。

【0003】このため、金型温度を高くすることなく型表面の再現性を良くし、又金型温度を高くしても必要な冷却時間が長くない方法が要求されている。金型に加熱用、冷却用の孔をそれぞれとりつけておき交互に熱媒、冷媒を流して金型の加熱、冷却を繰り返す方法も行われているが、この方法は熱の消費量も多く、冷却時間が長くなる。

【0004】金型キャビティを形成する型壁面を熱伝導率の小さい物質で被覆することにより金型表面再現性を良くする方法は米国特許第3544518号明細書で射出成形について開示されている。押出ブロー成形についても、同様に型壁面を熱伝導率の小さい物質で被覆する方法が米国特許第5041247号明細書に開示されている。

【0005】第二の試みはポリアセタールの改質である。即ちポリアセタール重合体の末端を十分処理すること、或いはポリアセタールに加える安定剤を改良すること等が考えられる。本発明は、改質剤を添加して改質する試みから

2

デポジットを大巾に減少させ、その結果として高い寸法精度を有する成形体を提供する事と、実質的にスキン層がなく、成形体表面まで球晶の発達した成形品を提供する事にある。

[0007]

【発明を解決するための手段及び作用】すなわち、本発明は、金属からなる主金型の金型キャビティを形成する型壁面を、熱伝導率が $0.002 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以下の耐熱性重合体からなる断熱層で $0.01 \sim 2$ mm厚に被覆した金型を用いて、重合体の融点が 157°C から 163°C の間にあり、且つ重合体末端基の50%以上がメトキシ基からなる重合体を成形することによって得られる実質的にスキン層のないポリアセタールコポリマー成形体を提供するものである。

【0008】特定の金型と特定の重合体とを用いる事によって、極めて寸法精度と潤滑性能に優れたポリアセタールコポリマー成形体を得られる事は、ポリアセタールコポリマーの用途を拡大する上で意義は大きい。本発明によると、例えばJIS1級の精度を有し、摩耗の少ない歯車₂₀が得られる。以下本発明を詳しく説明する。

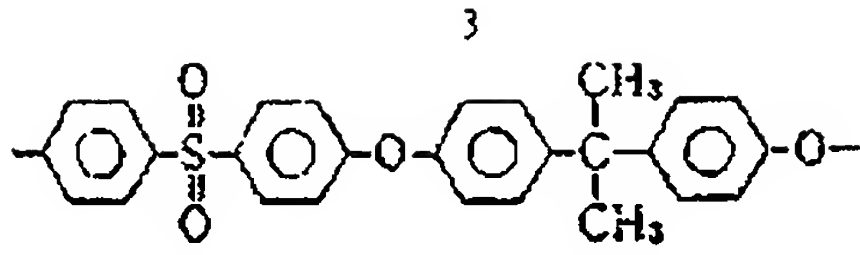
【0009】本発明では金属からなる主金型の金型キャビティを形成する型壁面を、熱伝導率が $0.002 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以下の耐熱性重合体からなる断熱層で $0.01 \sim 2 \text{ mm}$ 厚に被覆した金型が用いられる。本発明に述べる主金型材質とは、鉄又は鉄を主成分とする鋼材、アルミニウム又はアルミニウムを主成分とする合金、亜鉛合金、ベリリウム-銅合金等の一般に合成樹脂の成形に使用されている金属金型を包含する。特に鋼材が良好に使用できる。尚、これらの主金型材質の熱伝導率は、一般に $0.05 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上である。

【0010】本発明で耐熱層に用いる耐熱性重合体とはガラス転移温度が 150°C 以上、好ましくは 190°C 以上、及び／又は融点が 250°C 以上、好ましくは 280°C 以上の耐熱性重合体である。耐熱性重合体の熱伝導率は $0.002\text{ cal/cm}\cdot\text{sec}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以下であり、一般の重合体はこの熱伝導率以下である。又、該耐熱性重合体の破断伸度は 10% 以上の強靱な重合体が好ましい。破断伸度の測定法はASTM D638に準じて行

【0011】本発明で耐熱層として良好に使用できる重合体は、主鎖に芳香環を有する耐熱性重合体であり、有機溶剤に溶解する各種非結晶性耐熱重合体、各種ポリイミド等が良好に使用できる。非結晶性耐熱重合体としては、ポリアリレート、ポリエーテルアリレート、ポリアリル

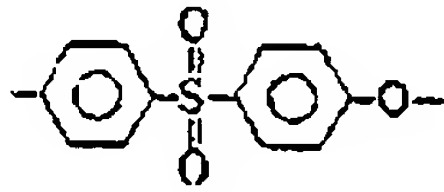
(3)

特開平7-165936



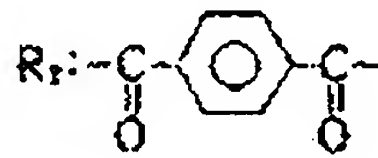
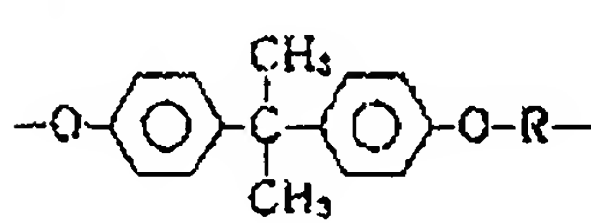
【0013】

【化2】



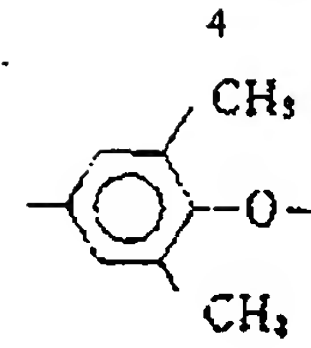
【0014】

【化3】



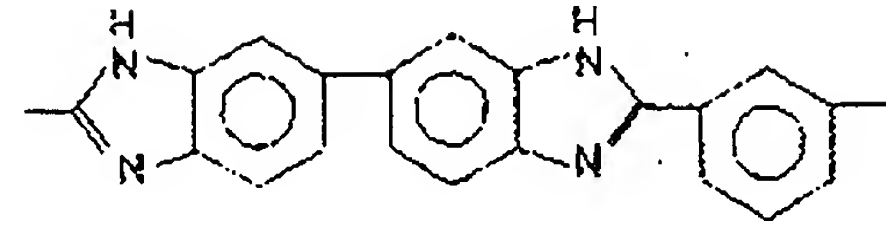
【0015】

【化4】



【0016】

【化5】



10

【0017】ポリイミドは各種あるが、直鎖型高分子量ポリイミドが良好に使用できる。一般に直鎖型高分子量ポリイミドは破断伸度が大きく、耐久性に優れている。本発明に良好に使用できる直鎖型の高分子量ポリイミドの例を表1に示した。なお、T_gはガラス転移温度、又、nはくりかえし単位の数を表わす。

【0018】

【表1】

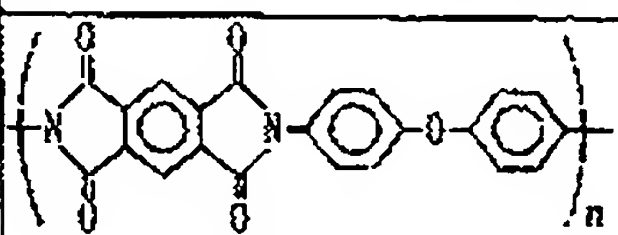
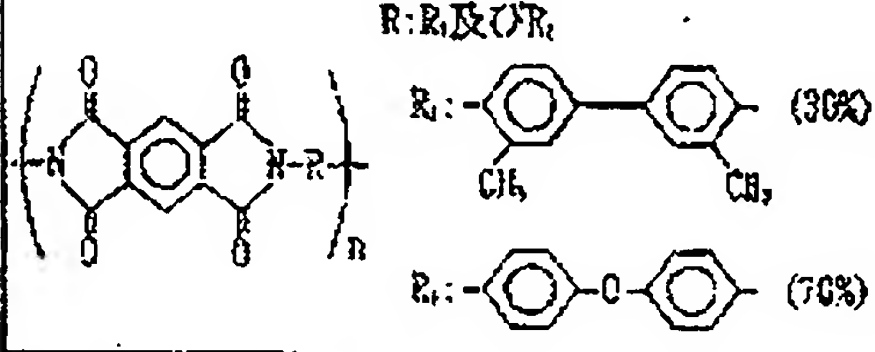
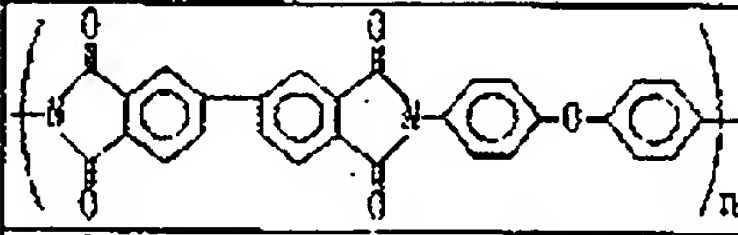
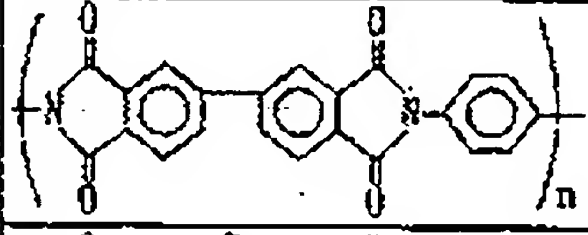
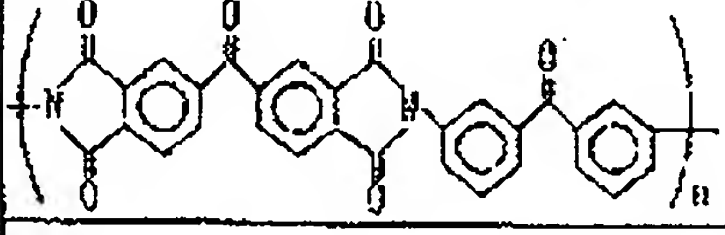
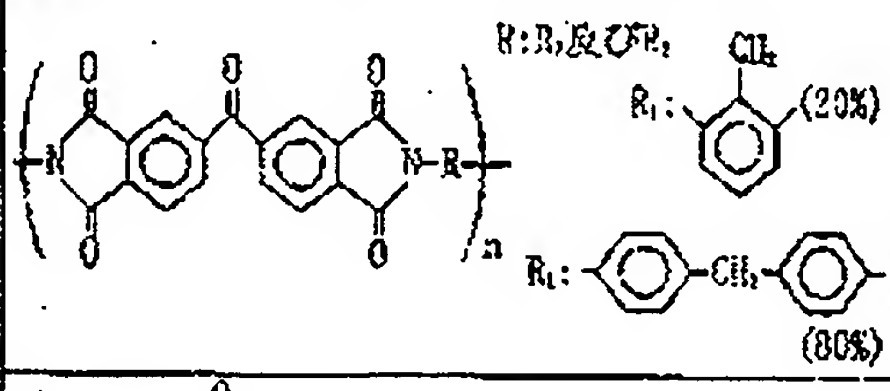
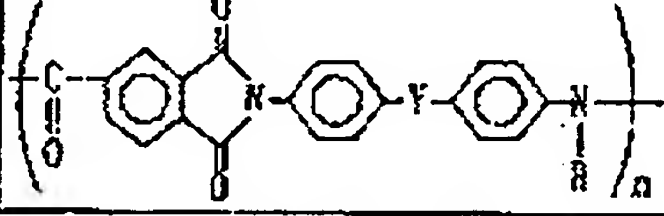
20

(4)

特開平7-165936

5

5

| 分子構造 | Tg (°C) | 商品名 (メーカー) |
|--|------------|------------------------------|
|  | 423 | カプトン (東レ㈱) 商品名 |
|  | 399 | ノブロック (三愛化成㈱) 商品名 |
|  | 303 | ユービレックスR (宇部興産㈱) 商品名 |
|  | 359 | ユービレックスS (宇部興産㈱) 商品名 |
|  | 258 | Larc TPI (三井東圧化学㈱) 商品名 |
|  | 312 | P12080 (The Upjohn Co.) |
|  | 230 | PAI (Amoco Corp) |

【0019】直鎖型ポリイミドのTgは構成成分によって異なり、その例を表2および表3に示した。Tgが150℃以上の重合体を使用され、好ましくは190℃以

上、更に好ましくは230℃以上である。

【0020】

【表2】

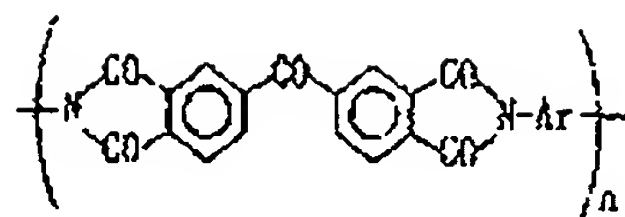
(5)

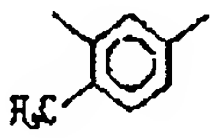
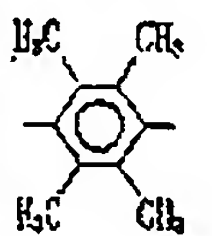
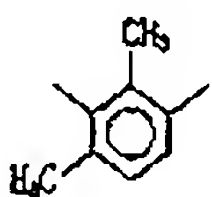
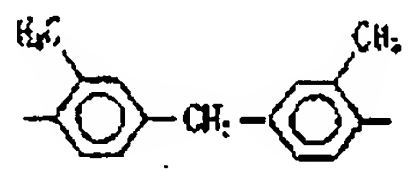
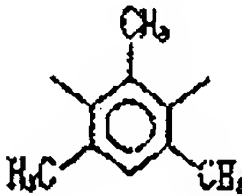
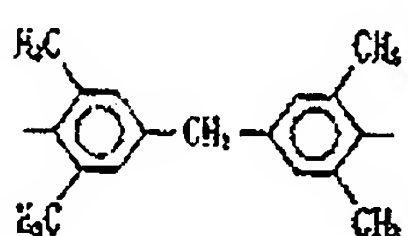
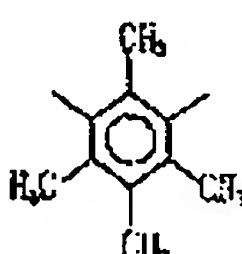
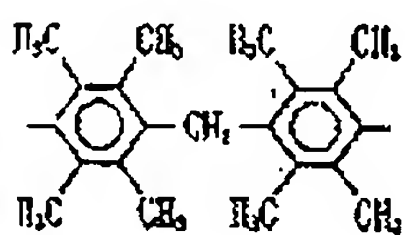
特開平7-165936

7

8

ポリイミドのTg


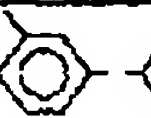

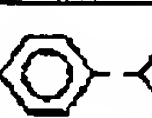
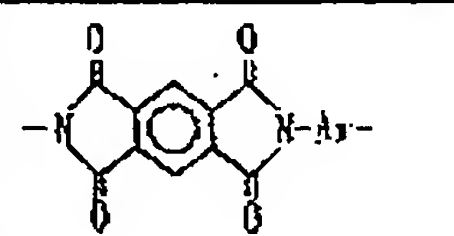
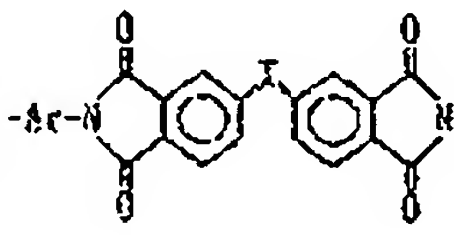


| 構造Ar | Tg (°C) | 構造Ar | Tg (°C) |
|---|---------|---|---------|
|  | 315 |  | 439 |
|  | 384 |  | 285 |
|  | 398 |  | 309 |
|  | 429 |  | 373 |

【0021】

* * 【表3】

種々のポリイミドのTg (°C)

| Ar |  |  |  |  |
|---|--|---|---|---|
|  | — | 442 | 412 | 392 |
|  | | | | |
| X = なし (即ち単結合手) | 380 | — | — | 306 |
| X = O | 342 | 313 | 280 | 270 |
| X = CO | 333 | 300 | 268 | 280 |

(5)

特開平7-165936

9

10

| 商品名 (開発会社) | ガラス転移点 (°C) | 熱変形温度 (°C at 4.0kg/cm ²) | 熱分解温度 (°C in air) | 引張強度 MPa | 溶媒 |
|------------------------|----------------|---|----------------------|-------------|---------------------------------------|
| XU-218 (Ciba-Geigy) | 320 | | | 87 | CH ₂ Cl ₂ , THF |
| Upilex (宇部興産) | 285 | 284 | 577 | 250 | o-CP |
| DSDA/BAPS (新日本理化) | 281 | 285 | 515 | 120 | NMP, DMF, DMSO |
| PI 2080 (Upjohn) | 310 | 270~280 | 475 | 150 | CRE, o-CP |
| PISO (Celanese) | 265 | | 550 | | DMF NMP |

| | |
|-----------|--|
| XU 218 | |
| Upilex | |
| DSDA/BAPS | |
| PI 2080 | |
| | |

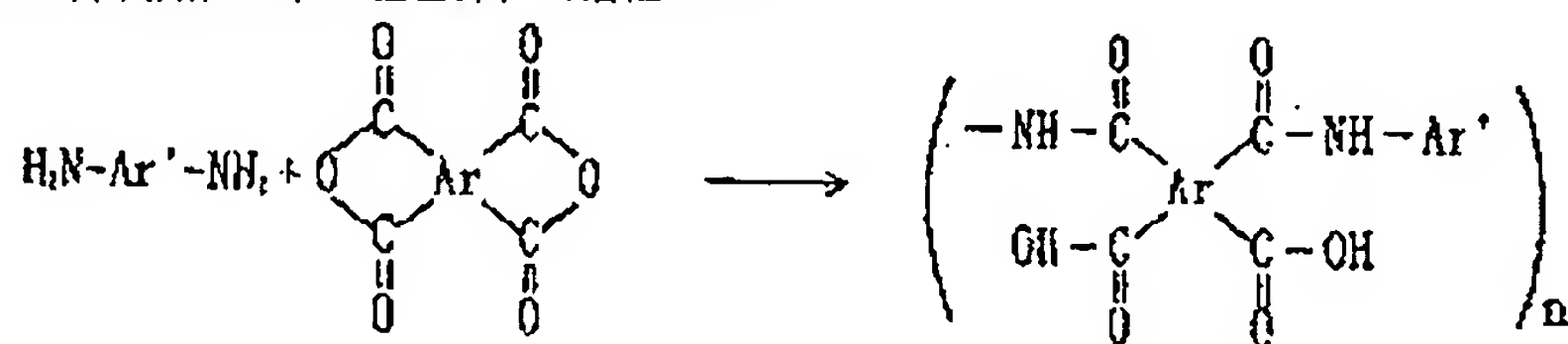
【0024】射出成形は複雑な形状の成形品を一度の成形で得られるところに経済的価値がある。この複雑な金型表面を耐熱性重合体で被覆し、且つ強固に密着させるには、耐熱性重合体溶液、あるいは／及び耐熱性重合体前駆体溶液を塗布し、次いで加熱して耐熱性重合体を形成させることが最も好ましい。従って、本発明の耐熱性重合体、あるいは耐熱性重合体前駆体は溶剤に溶解できることが好ましい。

【0025】前記の非結晶性耐熱性重合体、可溶性ポリ*

*イミド、あるいはポリイミド前駆体はテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の各種溶剤に溶解し、本発明に使用される。直鎖型ポリイミド前駆体は、例えば芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を開環重合反応させることにより合成される。

【0026】

【化6】

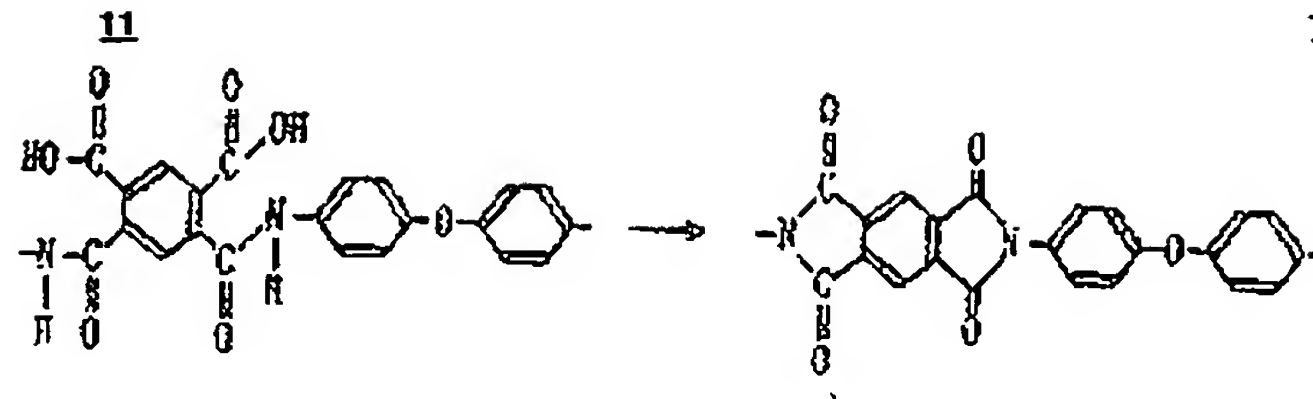


(Ar 及び Ar' は芳香環化合物)

(7)

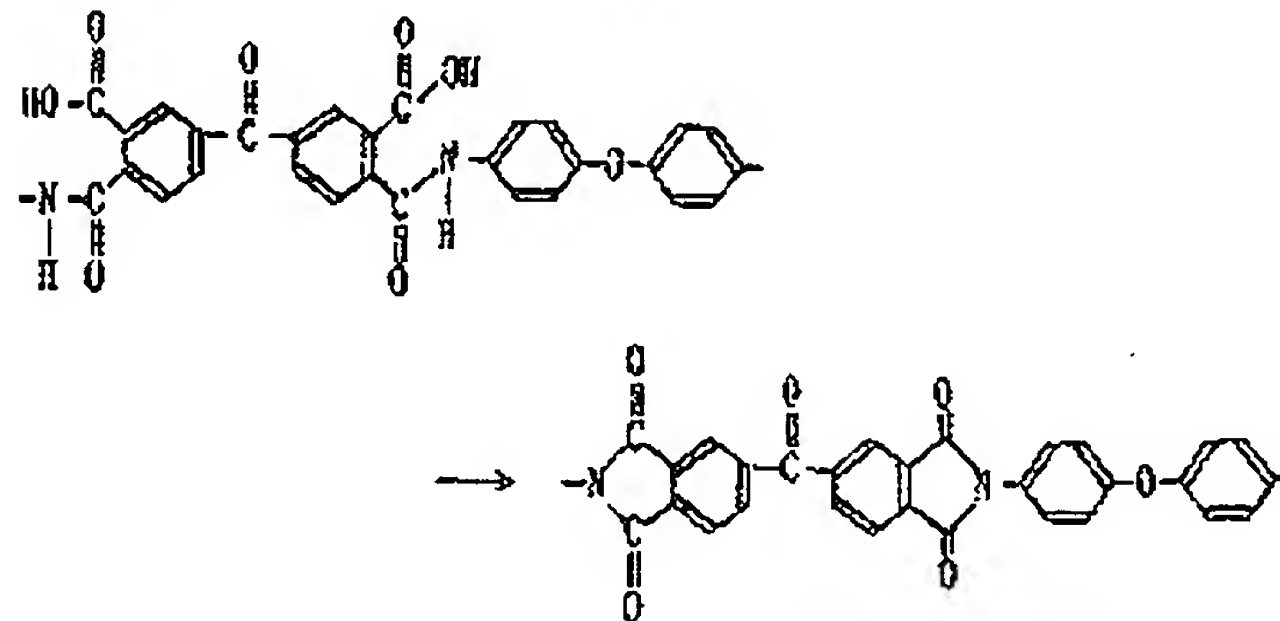
特開平7-165936

12



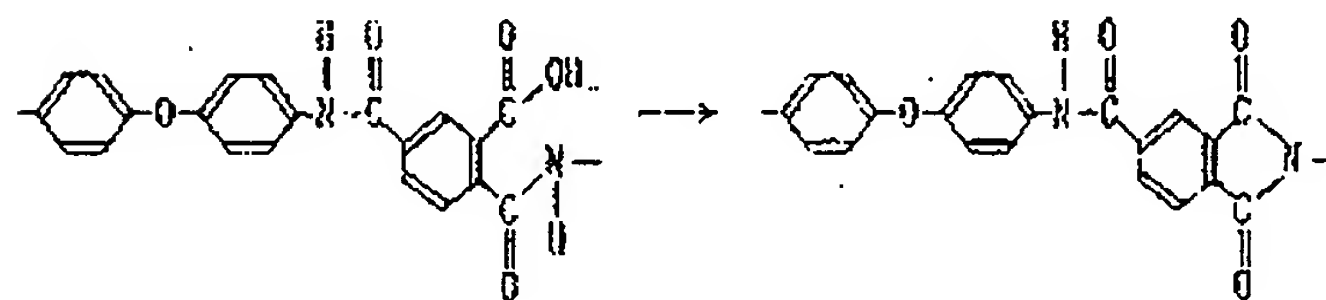
【0029】

* * 【化8】



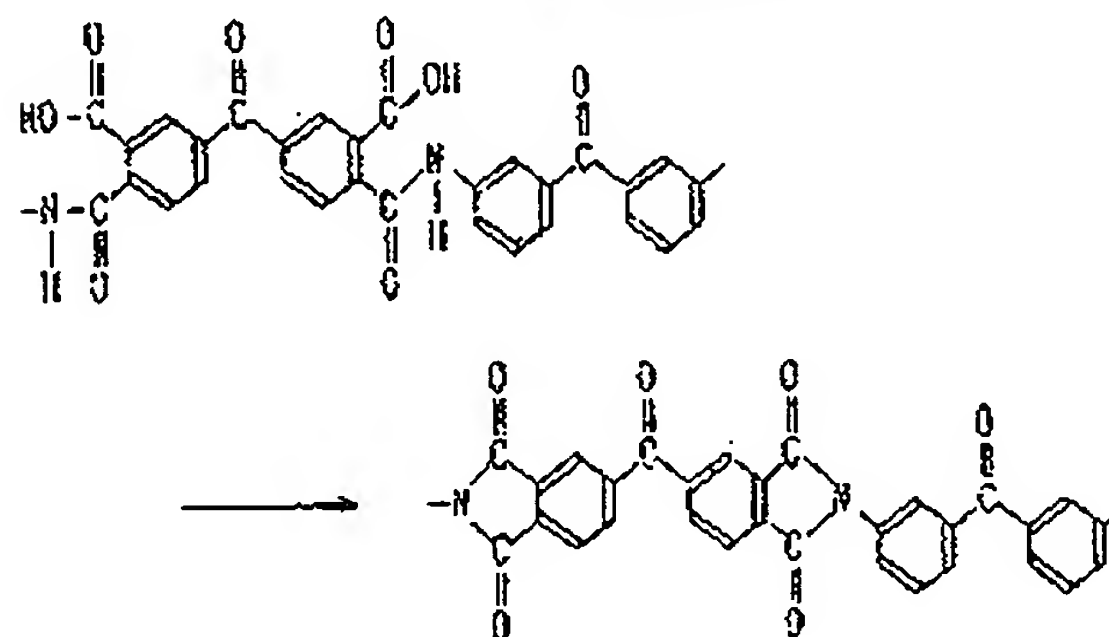
【0030】

* * 【化9】



【0031】

☆ ☆ 【化10】



【0032】上記のポリイミド前駆体のポリマーはN-メチルピロリドン等の溶媒に溶かし、金型壁面に塗布される。これら耐熱性重合体溶液、あるいは耐熱性重合体前駆体溶液には、コーティング時の粘度を調整したり、溶液の表面張力を調整、チキソトロピー性を調整するための添加物を加えたり、及び／又は金型との密着性を上げるための微少の添加物を加えることができる。

【0033】断熱層に使用する耐熱性重合体について、

g/10mm巾以上、更に好ましくは1kg/10mm巾以上である。これは密着した断熱層を10mm巾に切り、接着面と直角方向に20mm/分の速度で引張った時の剥離力である。この剥離力は測定場所、測定回数によりかなりバラツキが見られるが、最小値が大きいことが重要であり、安定して大きい剥離力であることが好ましい。本発明に述べる密着力は金型の主要部の密着力の最小値である。

【0034】ポリイミド等の断熱材の断熱層の表面の可視

(8)

特開平7-165936

13

耐擦傷性向上のために使用されている。一般にハードコートと言われている塗料を塗布することもできる。例えば、熱硬化型のシリコン系ハードコート剤、特に、シリコン系ハードコート剤にエポキシ系物質を配合した密着性に優れたハードコート剤は良好に使用でき、本発明にとって好ましいものである。又、離型性を良くするためにフッ素樹脂やシリコン系重合体を塗布することも良好にできる。

【0035】断熱層の厚みは0.01mmから2.0mmの範囲で適度に変えられる。好ましくは0.05から0.5mmである。0.01mm未満では効果が低く、2.0mmを越えることは不要である。厚み(cm)/熱伝導率(cal/cm・sec・℃)値が5~100が本発明に特に良好に使用であり、この様に非常にせまい範囲が特に有効である。5~100の範囲より小さいと型表面再現性が悪くなる傾向があり、この範囲より大きくなると、型内冷却時間が長くなるか、あるいは及び低熱伝導物質の鏡面状被覆が困難になるなどの傾向を生ずることが多い。

【0036】また、本発明では、主金型温度を80℃以下に冷却し、射出された合成樹脂が型表面に接触してから、少なくとも0.1秒の間、型表面温度が100℃以上の状態で成形されることが好ましい。主金型温度は更に好ましくは80℃以下、室温以上である。一般に金型温度は80℃以下で射出成形されており、80℃を越える高温にすると成形サイクルタイムが長くなり、成形効率が低下する。また、室温より低くなると金型表面に結露が発生しやすくなる。射出成形時の型表面温度の変化は、合成樹脂、主金型、断熱層の温度、比熱、熱伝導率、密度、結晶化潜熱等から計算できる。例えば、ADINA及びADINAT(マサチューセッツ工科大学で開発されたソフトウェア)等を用い、非線形有限要素法による非定常熱伝導解析により計算できる。

【0037】本発明では特定のポリアセタールコポリマーが重合体として用いられる。即ち本発明で用いられるポリアセタールコポリマーの融点は、157℃から163℃の間にある必要がある。融点が157℃未満の場合、或いは融点が163℃を越えた場合には、寸法精度と潤滑性能に優れたポリアセタールコポリマー成形体は得られない。

【0038】また本発明で用いるポリアセタールコポリマーの末端基の50%以上はメトキシ基(-OCH₃)である必要がある。ポリアセタールコポリマーの末端基は、一般的には、メトキシ基(-OCH₃)、ホル

14

メート基(-CHO)、水酸基(-OH)より構成される。即ち本発明の重合体は、次式を満たす必要がある。

$$[-OCH_3 / (-OCH_3 + -CHO + -OH)] \times 100 \geq 50 (\%)$$

重合体末端基の測定法は以下の通りである。

メトキシ基：改良ツアイゼル法による化学分析で測定
ホルメート基：赤外線吸収法で測定

水酸基：重合体を無水酢酸-ピリジンでアセチル化後、赤外線吸収法で測定

メトキシ基の比率が50%未満の場合には、成形体の寸法精度と潤滑性能が優れず、歯車の場合、JIS2級以上の精度を有する歯車とならない。本発明の金型と重合体を用いると実質的にスキン層の無い成形体を得られる。ポリアセタールの様な結晶性樹脂よりなる成形体には、成形体の表面のスキン層と呼ばれる非晶もしくは低結晶化度の層が存在する。スキン層は非晶もしくは低結晶性ゆえに、スキン層を有する成形体の潤滑性能は不良となる。本発明の成形体には実質的にスキン層が存在しない。従って本発明の成形体の潤滑性能は良好である。スキン層は以下の方法で観察される。即ち成形体より、マイクロームを用いて50~100μmの薄肉切刃を切り出し、次いで偏光顕微鏡を用いて、この切刃を観察する。

【0039】

【実施例・比較例】次の金型、重合体を使用する。

主金型：鋼材(S55C)でつくられ、モジュール1、歯数60、歯先円直径62mm、歯幅6mm、標準圧力角20℃、ウェーブ厚み1.5mmのインポリュート歯車(平歯)金型。鋼材の熱伝導率は0.2cal/cm・sec・℃である。

ポリイミド前駆体及び硬化後のポリイミド：直鎖型高分子量ポリイミド前駆体溶液「トレニース#3000」(東レ(株)製)。硬化後のポリイミドの性能は、T_gが300℃、熱伝導率が0.0005cal/cm・sec・℃、破断伸度が60%。

ポリイミド被覆金型：主金型にポリイミド前駆体溶液を塗布し、160℃に加熱して部分イミド化し、次いで該塗布、160℃加熱を4回繰り返す。最後に290℃まで加熱して、100%イミド化して約0.1mm厚のポリイミドを被覆した金型をつくる。

重合体：

【0040】

【表5】

(9)

特開平7-165936

15

16

| 重合サンプル | 融点 (℃) | メトキシ基 (%) |
|--------|--------|-----------|
| A | 157.0 | 65 |
| B | 159.0 | 64 |
| C | 161.5 | 70 |
| D | 162.0 | 60 |
| E | 156.5 | 85 |
| F | 163.5 | 65 |
| G | 161.5 | 60 |
| H | 161.5 | 48 |

【0041】上記の金型及び重合体を用いて、60℃の *す。

主金型温度で10日間連続射出成形して得られたポリア 【0042】

セタールコポリマー成形体（歯車）の精度を表6に示 * 【表6】

| 重合体サンプル | J1581702による公差 (μm) | |
|---------|--------------------|---------|
| | 歯型誤差 | 歯すじ方向誤差 |
| A | 6 | 13 |
| B | 3 | 9 |
| C | 7 | 5 |
| D | 8 | 10 |
| E | 45 | 33 |
| F | 40 | 30 |
| G | 9 | 10 |
| H | 21 | 28 |

【0043】重合体サンプルA、B、C、D、Gよりなる成形品の寸法精度は良好であるが、重合体サンプルE、F、Hよりなる成形品の寸法精度は不良である。またポリイミドで被覆しない主金型と、重合体サンプルBを用いて10日間連続成形して得られた歯車の歯形誤差は55 μm、歯すじ方向誤差は30 μmであり、寸法精度は不良である。

※ 【0044】またこのポリアセタールコポリマー成形体（歯車）のスキン層の厚みを次表に示す。またこの歯車をディスクとし、SUS304をピンとした、ピン・オン・ディスク方式の潤滑試験を行い、10,000往復後の摩耗深さを求め、結果を併せて表7に示す。

【0045】

※ 【表7】

| 重合体サンプル | スキン層の厚み (μm) | 摩耗深さ (μm) |
|---------|--------------|-----------|
| A | > 5 | 14 |
| B | > 5 | 11 |
| C | > 5 | 10 |
| D | > 5 | 12 |
| E | 36 | 30 |
| F | 33 | 35 |
| G | > 5 | 10 |

(10)

特開平 7 - 1 6 5 9 3 6

17

18

【 0 0 4 7 】

【発明の効果】本発明のポリアセタールコポリマー成形体は、モールドデポジットの発生が殆んど無く、寸法精

度と潤滑性能に優れ、金属に代わる部品として用いられるので、産業上非常に有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.